



Patent  
Attorney's Docket No. 018765-144

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
	)	
Yoichi KADAMA et al.	)	Group Art Unit: 1773
	)	
Application No.: 10/671,565	)	Examiner: (unassigned)
	)	
Filed: September 29, 2003	)	Confirmation No.: 4272
	)	
For: METAL LAMINATE	)	

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japan Patent Application No. 2002-330365

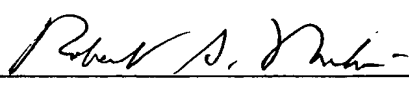
Filed: November 14, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: January 9, 2004

By:   
Robert G. Mukai  
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 4 日  
Date of Application:

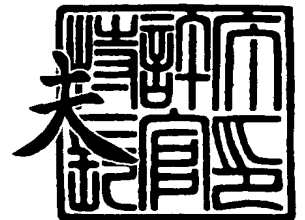
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 3 0 3 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 3 0 3 6 5 ]

出 願 人                      三井化学株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 3 9 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001592

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 田代 雅之

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 中澤 巨樹

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 大坪 英二

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 田邊 健二

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

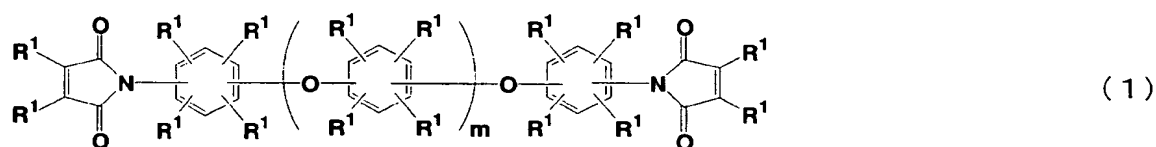
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイミド金属積層板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1層以上の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面もしくは両面に熱可塑性ポリイミド層が形成され、該熱可塑性ポリイミド層に金属が片面または両面に積層されたポリイミド金属積層板において、熱可塑性ポリイミドに、一般式（1）

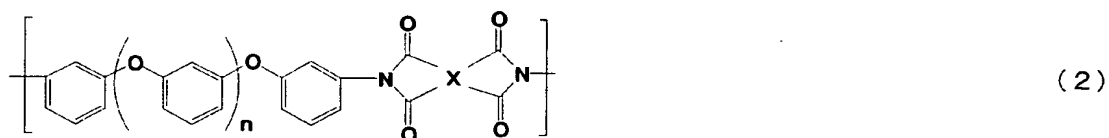
【化 1】



（式中、mは1～5の整数を示す。R¹は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を表し、それぞれのベンゼン環の置換位置は相互に独立であり、酸素原子および窒素原子から選ばれる同一ベンゼン環に結合する同一または相異なる二つのヘテロ原子は、少なくとも一つのベンゼン環に対してオルト位またはメタ位にあるとする。）で表されるビスマレイミド化合物を配合してなるポリイミド金属積層板。

【請求項 2】 熱可塑性ポリイミドが、一般式（2）

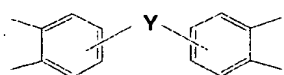
【化 2】



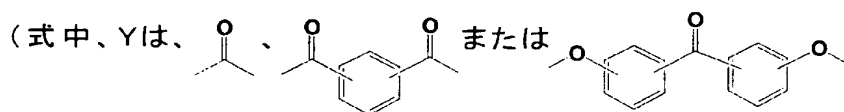
（式中、nは1～7の整数を示し、Xは4価の有機基を表す。）で表される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする請求項 1 記載のポリイミド金属積層板。

【請求項 3】 Xで表される4価の有機基が、一般式（3）

## 【化3】



(3)



を表す。)であることを特徴とする請求項1～2記載のポリイミド金属積層板。

【請求項4】 非熱可塑性ポリイミド層の総厚みが5～250 $\mu\text{m}$ であり、熱可塑性ポリイミド層の厚さが0.5～50 $\mu\text{m}$ である請求項1～3記載のポリイミド金属積層板。

【請求項5】 金属が、銅、ニッケル、コバルト、クロム、亜鉛、アルミニウム及びステンレス鋼、並びにそれらの合金からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であり、その厚みが2～150 $\mu\text{m}$ である請求項1～4記載のポリイミド金属積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半田耐熱性に優れるポリイミド金属積層板に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術及び解決しようとする課題】

従来から、ポリイミドは耐熱性、耐薬品性、機械的強度、電気特性等に優れていることから耐熱性の求められる航空分野のみならず、フレキシブルプリント基板や半導体パッケージ等に代表される電子分野で用いられる耐熱性接着剤として多く適用されている。

## 【0003】

近年、環境保全の観点から、電子部品実装に鉛フリー半田が用いられるようになってきており、半田耐熱性に優れるポリイミド金属積層板が望まれている。

また、チップ・オン・フィルム(以下、COFと略記することがある)に用いられる場合、インナーリードボンダあるいはフリップチップボンダを使用し、300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でAu-Au接合、あるいはAu-Sn接合により、チップと金属配線を接

合する。このため、COFに用いる場合でも半田耐熱性に優れる基材が望まれている。

#### 【0004】

現在、COF基材としては、主に非熱可塑性ポリイミドであり、ポリイミドフィルムに金属をスパッタして得られるポリイミド金属積層板が使用されてきた（特許文献1参照）。しかしながらスパッタ方式の場合、金属層のピンホールにより歩留まりが悪化しやすく、ピンホールがないポリイミド金属積層板が望まれていた。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平07-070762号公報

#### 【0006】

本発明の目的は、ピンホールのない、半田耐熱性に優れるポリイミド金属積層板を提供することであり、また、更には鉛フリー半田や、COF実装に使用されるAu-Sn接合、あるいはAu-Au接合時に膨れが発生しにくい、半田耐熱性に優れるポリイミド金属箔積層板を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、検討の結果、ピンホールがないCOF基材用のポリイミド金属積層板としては、圧延銅箔や電解銅箔とポリイミドを積層したフレキシブル回路基板が考えられたが、接着剤として熱可塑性ポリイミドを使用した場合、使用する熱可塑性ポリイミドによっては、発泡する等の問題点があることを見出し、これについて更に検討した結果、熱可塑性ポリイミドに特定のビスマレイミド化合物を配合することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

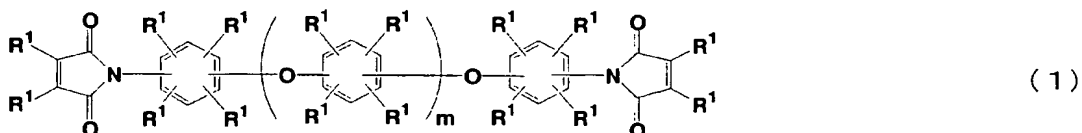
#### 【0008】

すなわち本発明は、1層以上の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に熱可塑性ポリイミド層が形成され、該熱可塑性ポリイミド層の非熱可塑性ポリイミド層と反対側に金属が積層されたポリイミド金属積層板において、熱可塑性ポリイミ

ドに、一般式 (1)

【 0 0 0 9 】

【化4】



(式中、mは1～5の整数を示す。R<sup>1</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を表し、それぞれのベンゼン環の置換位置は相互に独立であり、酸素原子および窒素原子から選ばれる同一ベンゼン環に結合する同一または相異なる二つのヘテロ原子は、少なくとも一つのベンゼン環に対してオルト位またはメタ位にあるとする。)で表されるビスマレイミド化合物を配合してなるポリイミド金属積層板に関するものである。

**【 0 0 1 0 】**

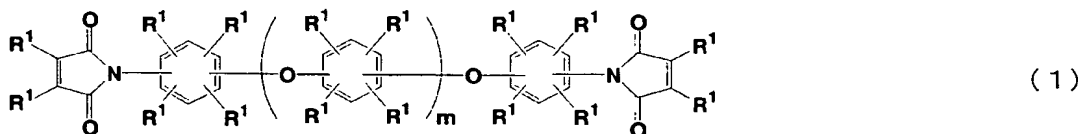
## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリイミド金属積層板は、１層以上の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に、一般式（１）

【0 0 1 1】

【化5】



**【 0 0 1 2 】**

(式中、mは1～5の整数を示す。R<sup>1</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を表し、それぞれのベンゼン環の置換位置は相互に独立であり、酸素原子および窒素原子から選ばれる同一ベンゼン環に結合する同一または相異なる二つのヘテロ原子は、少なくとも一つのベンゼン環に対してオルト位またはメタ位にあるとする。)で表されるビスマレイミド化合物が配合された熱可塑性ポリイミドまたは該熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸

を含むワニスを塗布し、乾燥・キュアして熱可塑性ポリイミド層を形成し、さらに熱可塑性ポリイミド層の表面に、金属の該面を熱圧着することにより製造される。

### 【0013】

一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物の $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を表し、好ましくは、水素原子である。

### 【0014】

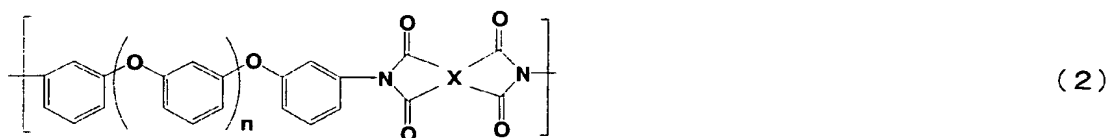
一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物の好ましい具体例としては1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼンが挙げられる。

### 【0015】

本発明のポリイミド金属積層板に使用される熱可塑性ポリイミドは、特に制限はなく、好ましくは一般式(2)

### 【0016】

#### 【化6】



(式中、 $n$ は1～7の整数を示し、 $X$ は4価の有機基を表す。)で表される繰り返し構造単位を含有するものである。式中、 $n$ は、好ましくは、1～5である。

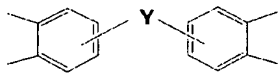
### 【0017】

一般式(2)の $X$ で表される4価の有機基は、特に制限はないが、具体例を挙げると、炭素数2～27の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価有機基等が挙げられ、好ましくは一般式(3)

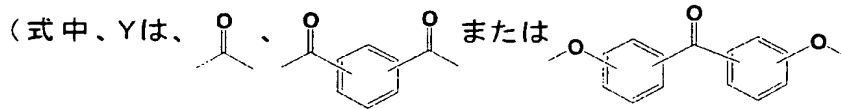
### 【0018】



## 【化7】



(3)



を表す。) 化合物が好ましい。

## 【0019】

ビスマレイミド化合物のポリイミドへの配合割合は、特に制限はないが、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸の、原料の一つであるジアミン化合物の総モルに対して、好ましくは0.1～70重量%であり、より好ましくは、0.1～50%である。ビスマレイミド化合物の配合量が0.1重量%未満では、本発明の目的とする半田耐熱性の向上にあまり効果が見られない場合があり、また、70重量%を越えると金属箔の接着強度が低下する傾向にある。

## 【0020】

本発明で使用する金属箔としては、銅、ニッケル、コバルト、クロム、亜鉛、アルミニウム及びステンレス鋼、並びにそれらの合金からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属が挙げられる。好ましくは銅及び銅合金である。

## 【0021】

また、金属箔の厚みは、テープ状に利用できる厚みであれば制限はないが、2～150 $\mu$ mが好ましく利用できる。より好ましくは2～105 $\mu$ mである。

## 【0022】

非熱可塑性ポリイミドフィルムを形成する非熱可塑ポリイミドは、特定のジアミンと特定のテトラカルボン酸二無水物から合成される組成物が利用できる。特定のジアミンの例として、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。これらは、単独または2種類以上使用しても良い。

## 【0023】

特定のテトラカルボン酸二無水物の例として、ピロメリット酸二無水物、3,

3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸等が挙げられる。これらは、単独または、二種類以上使用してもよい。

#### 【0024】

また、非熱可塑性ポリイミドとして市販の非熱可塑性ポリイミドフィルムも使用できる。例えば、ユーピレックスS、ユーピレックスSGA、ユーピレックスSN（宇部興産株式会社製、商品名）、カプトンH、カプトンV、カプトンEN（東レ・デュポン株式会社製、商品名）、アピカルAH、アピカルNPI、アピカルHP（鐘淵化学工業株式会社製、商品名）等が挙げられる。非熱可塑性ポリイミドの表面はプラズマ処理、コロナ放電処理等を施しもよい。

#### 【0025】

非熱可塑性ポリイミド層の厚みは、目的により特に制限はないが、5～250 $\mu$ mの範囲が好適に利用できる。

さらに、市販の非熱可塑性ポリイミドフィルムの、熱可塑性ポリイミド層を積層しない側に、構造の異なる非熱可塑性ポリイミドを積層してもよい。

#### 【0026】

本発明により提供されるポリイミド金属箔積層板は、優れた半田耐熱性を備える。

#### 【0027】

##### 【実施例】

以下、本発明を、実施例によりさら詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の半田耐熱試験はIPC-TM-650（The institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits） No. 2. 4. 13 に準拠して行なった。半田温度は、240℃、260℃、280℃、300℃、320℃、340℃で行ない、膨れや金属とポリイミド界面の変色が発生しない最高温度を半田耐熱温度とした。さらに、試料は85℃、相対湿度85%、50時間状態調整したものを使用した。

#### 【0028】

### 実施例

攪拌機及び窒素導入管を備えた容器に、溶媒としてN，N-ジメチルアセトアミド855 gを加え、これに1，3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン69.16 gを加え、溶解するまで室温にて攪拌を行った。その後、3，3'，4，4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物75.84 gを加え、60℃において攪拌を行い、ポリアミック酸溶液を得た。ポリアミック酸の含有率が15重量%であった。得られたワニスの一部500 gに1，3-ビス（3-マレイミドフェノキシ）ベンゼン 48.3 gを加え、室温にて2時間攪拌を行なった。

市販のポリイミド樹脂フィルム（東レ・デュポン株式会社製、商品名：カプトン150EN）を用い、得られたビスマレイミド化合物含有ポリアミド酸溶液の一部をロールコーターにより乾燥後の厚さで2  $\mu$ mになるように塗布し、115℃で2分、150℃で2分、180℃で2分、240℃で2分、265℃で2分、エアーフロート方式の乾燥炉にて乾燥を行い、片面が熱可塑性ポリイミド樹脂層である絶縁フィルムを得た。その後、市販の電解銅箔に、ロールラミネーターにより240℃で圧力1.5 MPaの条件で、金属箔と絶縁フィルムを張り合わせ、その後、バッチ式のオートクレーブにて温度280℃で4時間窒素雰囲気下でアニールを行い、ポリイミド金属積層体を得た。

得られたポリイミド金属積層体の半田耐熱温度は320℃であった。

### 【0029】

#### 比較例

攪拌機及び窒素導入管を備えた容器に、溶媒としてN，N-ジメチルアセトアミド855 gを加え、これに1，3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン69.16 gを加え、溶解するまで室温にて攪拌を行った。その後、3，3'，4，4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物75.84 gを加え、60℃において攪拌を行い、ポリアミック酸溶液を得た。ポリアミック酸の含有率が15重量%であった。

市販のポリイミド樹脂フィルム（東レ・デュポン株式会社製、商品名：カプトン150EN）を用い、得られたポリアミド酸溶液の一部をロールコーターにより乾

燥後の厚さで  $2\mu\text{m}$  になるように塗布し、 $115^{\circ}\text{C}$  で 2 分、 $150^{\circ}\text{C}$  で 2 分、 $180^{\circ}\text{C}$  で 2 分、 $240^{\circ}\text{C}$  で 2 分、 $265^{\circ}\text{C}$  で 2 分、エアーフロート方式の乾燥炉にて乾燥を行い、片面が熱可塑性ポリイミド樹脂層である絶縁フィルムを得た。その後、市販の電解銅箔に、ロールラミネーターにより  $240^{\circ}\text{C}$  で圧力  $1.5\text{MPa}$  の条件で、金属箔と絶縁フィルムを張り合わせ、その後、バッチ式のオートクレーブにて温度  $280^{\circ}\text{C}$  で 4 時間窒素雰囲気下でアニールを行い、ポリイミド金属積層体を得た。

得られたポリイミド金属積層体の半田耐熱温度は  $260^{\circ}\text{C}$  であった。

### 【0030】

#### 【発明の効果】

本発明により、ピンホールのない半田耐熱性に優れたポリイミド金属箔積層板を提供でき、更には鉛フリー半田や、COF実装に使用されるAu-Sn接合、あるいはAu-Au接合時に膨れが発生しにくい、半田耐熱性に優れるポリイミド金属箔積層板を提供できる。

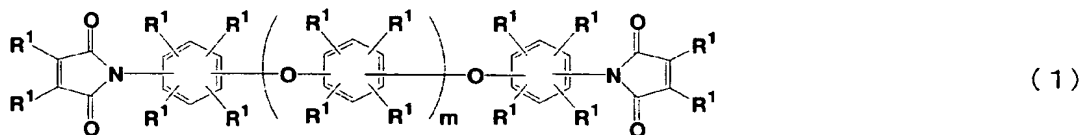
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 鉛フリー半田や、COF実装に使用されるAu-Sn接合、あるいはAu-Au接合時に膨れが発生しにくい、半田耐熱性に優れるポリイミド金属箔積層板を提供する。

【解決手段】 1層以上の非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面に熱可塑性ポリイミド層が形成され、該熱可塑性ポリイミド層に金属が積層されたポリイミド金属積層板において、熱可塑性ポリイミドに一般式(1)

## 【化1】



(式中、mは1～5の整数を示す。R<sup>1</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を表し、それぞれのベンゼン環の置換位置は相互に独立であり、酸素原子および窒素原子から選ばれる同一ベンゼン環に結合する同一または相異なる二つのヘテロ原子は、少なくとも一つのベンゼン環に対してオルト位またはメタ位にあるとする。)で表されるビスマレイミド化合物を配合してなるポリイミド金属積層板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 0 3 6 5
受付番号	5 0 2 0 1 7 1 9 7 7 5
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月14日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 0 3 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

氏 名

三井化学株式会社